

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-209191

(43)Date of publication of application : 03.08.2001

(51)Int.Cl.

G03F 7/42
H01L 21/027

(21)Application number : 2000-015601 (71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 25.01.2000 (72)Inventor : AOKI HIDEMITSU
NAKABEPPU KENICHI
KOITO TATSUYA

(54) REMOVER COMPOSITION AND REMOVING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a remover composition which effectively removes a resist film and residue on etching while preventing the corrosion of a metal liable to corrosion, e.g. copper and can be treated by biodegradation.

SOLUTION: The remover composition contains an anticorrosive containing (a) urea or its derivative and (b) hydroxy aromatic compounds as essential components.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3339575

[Date of registration] 16.08.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

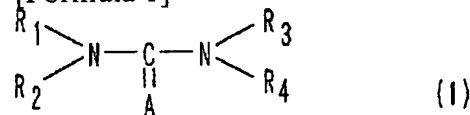
[Claim 1] (a) A urea or a urea derivative, and the remover constituent characterized by containing the anticorrosives which use (b) hydroxy aromatic series as an indispensable component.

[Claim 2] (a) The remover constituent which contains a urea or a urea derivative, and the anticorrosives that use (b) hydroxy aromatic series as an indispensable component, and is further characterized by including (c) hydroxylamines or alkanolamine, and (d) water.

[Claim 3] (a) The remover constituent according to claim 2 characterized by 2-40 mass % Including one to 60 mass %, and the (b) component for a component, and including 5 - 70 mass % and the (d) component for 0.1 - 20 mass % and the (c) component.

[Claim 4] (a) claim 1 characterized by a component being the compound expressed with the following general formula (1) thru/or 3 -- a remover constituent given in either.

[Formula 1]



(R1, R2, R3, and R4 express independently a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-3, respectively, and A expresses an oxygen atom or a sulfur atom.)

[Claim 5] (b) claim 1 to which a component is characterized by being the benzene derivative which has two or more phenol nature hydroxyls in intramolecular thru/or 4 -- a remover constituent given in either.

[Claim 6] (b) The remover constituent according to claim 5 characterized by being 1 or two or more compounds which are chosen from the group which a component becomes from pyrogallol, hydroxyhydroquinone, a phloroglucinol, a GARIKKU acid, and a tannic acid.

[Claim 7] claim 1 characterized by an exfoliated object being the resist film and/or etch residue on the semi-conductor substrate containing a metal membrane exposure thru/or 6 -- a remover constituent given in either.

[Claim 8] The remover constituent according to claim 7 characterized by said metal membrane being a copper film.

[Claim 9] the resist film and/or etch residue on the semiconductor wafer containing a metal membrane exposure -- claim 1 thru/or 8 -- the exfoliation approach characterized by carrying out exfoliation processing using the remover constituent of a publication at either.

[Claim 10] the exfoliation approach which carries out exfoliation processing of the resist film and/or the etch residue after preparing the crevice which performs dry etching by using this resist film as a mask, and reaches into said insulator layer at said metal membrane after forming a metal membrane and an insulator layer in this order on a semiconductor wafer and forming the resist film on it further -- it is -- said exfoliation processing -- claim 1 thru/or 8 -- the exfoliation approach characterized by to carry out to either using the remover constituent of a publication.

[Claim 11] the exfoliation approach which carries out exfoliation processing of the etch residue after preparing the crevice which performs dry etching by using the second insulator layer as a mask, and reaches into the first insulator layer at said metal membrane after forming the second insulator layer which has a metal membrane, the first insulator layer, and predetermined opening in this order on a

semiconductor wafer -- it is -- said exfoliation processing -- claim 1 thru/or 8 -- the exfoliation approach which characterize by to carry out to either using the remover constituent of a publication. [Claim 12] claim 9 characterized by said metal membrane being a copper film thru/or 11 -- the exfoliation approach given in either.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the remover constituent and the exfoliation approach for carrying out exfoliation processing of the discard on a semi-conductor substrate, for example, the resist film, an etch residue, etc. after carrying out dry etching of the insulator layer.

[0002]

[Description of the Prior Art] Formation processes in the manufacture process of a semiconductor device, such as a through hole and a wiring gutter, are performed using a lithography technique, dry etching is usually performed by making this into a mask after forming the resist film, and the process of subsequently removing the resist film is performed. Here, in order to remove the resist film, generally wet processing using exfoliation liquid is performed after plasma ashing. The thing of more various classes than before is developed about exfoliation liquid, and the organic amine system exfoliation liquid which used as the major component organic amines which used alkylbenzene sulfonic acid as the major component, such as organic sulfonic-acid system exfoliation liquid and monoethanolamine, the fluoric acid system exfoliation liquid which used the hydrofluoric acid as the major component are known.

[0003] However, low electrical resistance materials, such as copper, are used as a wiring material from the request to improvement in the speed of a semiconductor device, and recent years have come to require the anti-corrosiveness to a wiring material from exfoliation liquid. It is because the corrosion resistance over a drug solution is inferior in copper as compared with the conventional wiring materials, such as aluminum, so corrosion tends to advance in an exfoliation process.

[0004] The technique of preventing the corrosion of an aluminium alloy is indicated by using the 4th class ammonium hydroxide, a saccharide or sugar-alcohol, and the water solution containing a urea compound for JP,7-247498,A as washing after ashing as a technique for preventing the corrosion of the metal membrane prepared on the semi-conductor substrate. Specifically, the penetrant remover which consists of tetramethylammonium hydroxide, a sorbitol, a urea, and water is shown. When forming wiring using the aluminium alloy film which uses aluminum as a principal component, after preparing the photoresist which has a predetermined pattern on the aluminium alloy film, the process of carrying out dry etching of the above-mentioned aluminium alloy film by making this into a mask is adopted. The side-attachment-wall protective coat which is the resultant of a photoresist and dry etching gas is formed in the side attachment wall of the aluminium alloy film after dry etching.

However, as dry etching gas, since chlorine-based gas was generally used, chlorine was incorporated by this side-attachment-wall protective coat, and the problem that the aluminium alloy film corroded after etching termination had arisen. According to the technique of a JP,7-247498,A indication, it is supposed by using the penetrant remover which has the above-mentioned specific presentation that the side-attachment-wall protective coat containing chlorine will be effectively removable. However, this technique improves the improvement in detachability ability of resist exfoliation liquid for the purpose of removing efficiently the side-attachment-wall protective coat containing the chlorine used as the cause which corrodes the aluminium alloy film, and does not offer the effective anticorrosives to metals which are easy to corrode, such as copper.

[0005] About the resist exfoliation liquid containing anticorrosives, it is indicated by JP,8-334905,A, for example and carboxyl group content organic compounds, such as aromatic series hydroxy

compounds, such as a catechol, pyrogallol, and a hydroxybenzoic acid, and an acetic acid, a citric acid, a succinic acid, etc. are illustrated as anticorrosives. However, the corrosion prevention operation of as opposed to strong corrosive copper for the purpose of the corrosion of the aluminum-copper alloy with which these anticorrosives use aluminum as a principal component was not enough.

[0006] On the other hand, benzotriazols (BTA) are indicated by above-mentioned JP,8-334905,A as other anticorrosives. If these anticorrosives are used, a fixed corrosion prevention operation will be acquired also to a corrosive metal like copper.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, it was difficult for the anticorrosives which use BTA and its derivative as a principal component to carry out decomposition processing by the living thing, and they had the technical problem that processing of the waste fluid containing the above-mentioned anticorrosives was difficult.

[0008] While the demand to environmental load reduction becomes strong in recent years, higher safety has come to be called for also from the waste fluid of the plant of a semiconductor device. Although such waste fluid is usually disassembled by biological waste treatment (henceforth "biodegradation processing"), it is difficult for the above-mentioned BTA or its derivative to carry out biodegradation processing. For this reason, when the exfoliation liquid containing BTA(s) was used, the present condition was depending on arts other than the biodegradation processing which cost and time and effort require on the occasion of processing of that waste water.

[0009] This invention is made based on such a situation, and it can carry out exfoliation removal of the resist film or the etch residue effectively, preventing the corrosion of metals which are easy to corrode, such as copper, and biodegradation processing is possible for it, and waste water treatment aims at offering an easy remover constituent.

[0010]

[Means for Solving the Problem] Although development has so far been furthered for the purpose of improving the anti-corrosiveness to a wiring material to the anticorrosives contained in resist exfoliation liquid, in order to give the outstanding biodegradability further, the examination from a different viewpoint from the former is needed. this invention persons completed a header and this invention for advanced anti-corrosiveness and the outstanding biodegradability being reconciled by advancing examination from this viewpoint and using the anticorrosives which used two kinds of compounds together.

[0011] According to this invention, the remover constituent characterized by containing the (a) urea or a urea derivative, and the anticorrosives that use (b) hydroxy aromatic series as an indispensable component is offered.

[0012] Moreover, according to this invention, the (a) urea or a urea derivative, and the anticorrosives that use (b) hydroxy aromatic series as an indispensable component are contained, and the remover constituent further characterized by including (c) hydroxylamines or alkanolamine, and (d) water is offered.

[0013] Moreover, according to this invention, the exfoliation approach characterized by carrying out exfoliation processing using the remover constituent which described above the resist film and/or etch residue on the semiconductor wafer containing a metal membrane exposure is offered.

[0014] Moreover, after according to this invention forming a metal membrane and an insulator layer in this order on a semiconductor wafer and forming the resist film on it further, dry etching performs by using this resist film as a mask, after preparing the crevice which reaches into said insulator layer at said metal membrane, it is the exfoliation approach which carries out exfoliation processing of the resist film and/or the etch residue, and the exfoliation approach characterized by to carry out using the remover constituent which described said exfoliation processing above is offered.

[0015] Moreover, after forming the second insulator layer which has a metal membrane, the first insulator layer, and predetermined opening in this order on a semiconductor wafer according to this invention, The exfoliation approach characterized by performing dry etching, and carrying out using the remover constituent which is the exfoliation approach which carries out exfoliation processing of the etch residue, and described said exfoliation processing above after preparing the crevice which reaches into the first insulator layer at said metal membrane by using the second insulator layer as a

mask is offered.

[0016] Although hydroxy aromatic series was used as anticorrosives of the aluminium alloy film from the former, even if it uses this independently, sufficient corrosion prevention effectiveness over a corrosive metal like copper is not acquired. however, the thing for which these hydroxy aromatic series is usually combined with the urea derivative which is not used as anticorrosives -- each compound -- if independent, the outstanding corrosion prevention operation which is not acquired is acquired.

[0017] Although this reason is not clear, it guesses as follows. Hydroxy aromatic series sticks to the front face of metal membranes, such as copper, through the hydroxyl group etc. Since a hydrophobic ring serves as a gestalt located outside at this time, a metaled front face serves as hydrophobicity and copper corrosion is barred. However, it is difficult to cover the whole surface of metal precisely enough at hydroxy aromatic series. On the other hand, when it has in intramolecular two nitrogen atoms which have a chelate-operation to a metal membrane, since a urea or a urea derivative (a "urea system compound" is called suitably hereafter) is low-molecular comparatively, it sticks to a surface of metal powerfully, and has the property to form a precise enveloping layer. Moreover, since a urea system compound has the high solubility to water, it can make [many] the addition in the exfoliation liquid containing water. Therefore, when hydroxy aromatic series and a urea system compound are used together, both act in complement to a metal membrane front face, and they form a precise enveloping layer while they give hydrophobicity to a surface of metal. For this reason, it is thought that the outstanding corrosion prevention operation which is not in the former is acquired.

[0018] Moreover, the urea system compound has the urea which exists in a nature as a natural product, and similar structure, and is disassembled very easily by the living thing. Moreover, since hydroxy aromatic series shows good biodegradability similarly, the anticorrosives concerning this invention have the good resolvability in which the decomposition processing by the living thing is possible.

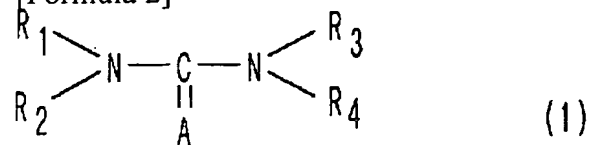
[0019]

[Embodiment of the Invention] The (a) component in this invention is a urea or a urea derivative. As an example of a component, (a) Urea, 1, and 1-dimethyl urea, 1, 3-dimethyl urea, 1, 1, a 3-trimethyl urea, 1, 1 and 3, 3-tetramethylurea, Thiourea, 1, and 1-dimethyl thiourea, 1, 3-dimethyl thiourea, 1 and 1, 3-trimethyl thiourea, 1, 1 and 3, a 3-tetra-methylthio urea, an ethylene urea, ethylenetiourea, etc. are mentioned, and these one kind or two kinds or more can be chosen.

[0020] As for the (a) component in this invention, it is desirable to consider as the compound expressed with the following general formula (1).

[0021]

[Formula 2]



[0022] (R1, R2, R3, and R4 express independently a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-3, respectively, and A expresses an oxygen atom or a sulfur atom.)

In order to form a firm and precise enveloping layer in a surface of metal, when good anti-corrosiveness is shown especially, since the urea system compound of the above-mentioned structure has the urea which exists naturally, and similar structure, it is excellent also in biodegradability. Among the compounds of the above-mentioned structure, when it is low-molecular, since it is very high, the loadings in a remover constituent are high and especially a urea can do the solubility to water, anti-corrosiveness is further excellent and especially its biodegradability is also good.

[0023] In this invention, the minimum of the loadings of the (a) component has desirable 1 mass %, and especially its 5 mass % is desirable. By considering as such loadings, anti-corrosiveness can be made much more good. Although there is no limit especially about an upper limit, it considers as 60 mass % extent on the relation of the solubility to exfoliation liquid.

[0024] The (b) components in this invention are hydroxy aromatic series. As an example of hydroxy aromatic series, a phenol, cresol, a xylenol, Para aminophenol, m-aminophenol, diaminophenol, Para

hydroxybenzoic acid, o-hydroxybenzoic acid, a catechol, resorcinol, A hydroquinone, salicyl alcohol, p-hydroxybenzyl alcohol, Ortho hydroxybenzyl alcohol, p-hydroxy phenethyl alcohol, 2, 4-dihydroxybenzoic acid, 2, 5-dihydroxybenzoic acid, 3,4-dihydroxybenzoic acid, It can do by the ability mentioning 3, 5-dihydroxybenzoic acid, pyrogallol, hydroxyhydroquinone, a phloroglucinol, a GARIKKU acid, a tannic acid, etc., and the methyl ester of the above-mentioned benzoic acids, a GARIKKU acid, and a tannic acid and ethyl ester can also be used. These compounds may be used independently or you may use combining two or more sorts.

[0025] It is desirable to choose as intramolecular the benzene derivative which has two or more phenol nature hydroxyls among these. When it is easy to adsorb to a metal, it is because it is easy to dissolve in water, so the addition in the exfoliation liquid containing water can be made [many] and good anti-corrosiveness is obtained. As an example of the benzene derivative which has two or more phenol nature hydroxyls, a catechol, resorcinol, a hydroquinone, pyrogallol, hydroxyhydroquinone, a phloroglucinol, a GARIKKU acid, and a tannic acid are mentioned to intramolecular, pyrogallol, hydroxyhydroquinone, a phloroglucinol, a GARIKKU acid, and a tannic acid are desirable, and a GARIKKU acid and especially pyrogallol are [among these] desirable. It is because anti-corrosiveness and especially biodegradability are excellent. In addition, these compounds may be used independently or may be used combining two or more sorts.

[0026] In this invention, the upper limit of the loadings of the (b) component has desirable 20 mass %, and is desirable. [of especially 10 mass %] Moreover, 0.1 mass % of a minimum is desirable and especially its 1 mass % is desirable. By considering as such loadings, anti-corrosiveness can be made much more good.

[0027] The (c) components in this invention are hydroxylamines or alkanolamine.

[0028] As hydroxylamines, hydroxylamine (NH₂OH), N-methyl hydroxylamine, N, and N-dimethyl hydroxylamine, N, and N-diethylhydroxylamine etc. is specifically illustrated.

[0029] Specifically as alkanolamine, monoethanolamine, diethanolamine, N-ethylamino ethanol, N-methylamino ethanol, dimethylamino ethanol, 2-(2-aminoethoxy) ethanol, etc. are illustrated.

Among these, monoethanolamine and especially N-methylamino ethanol are desirable.

[0030] In this invention, the upper limit of the loadings of the (c) component has desirable 70 mass %, and is desirable. [of especially 60 mass %] Moreover, 5 mass % of a minimum is desirable and especially its 10 mass % is desirable. The resist film and an etch residue can be removed much more efficiently, maintaining anti-corrosiveness good by considering as such loadings.

[0031] (d) The upper limit of the loadings of the water of a component has desirable 40 mass %, and is desirable. [of especially 30 mass %] Moreover, 2 mass % of a minimum is desirable and especially its 5 mass % is desirable. By considering as the above loadings, the function of the (c) hydroxylamines or alkanolamine which is an exfoliation component is fully demonstrated, and detachability ability and anti-corrosiveness become much more good.

[0032] In this invention, a water-soluble organic solvent may be contained as a (e) component in addition to the (a) - (d) component mentioned above. The organic solvent which has water and other combination components of this invention, and a miscibility as a water-soluble organic solvent can be used.

[0033] As such a water-soluble organic solvent, sulfoxides; dimethyl sulfones, such as dimethyl sulfoxide, Sulfones, such as diethyl sulfone, a bis(2-hydroxyethyl) sulfone, and a tetramethylen sulfone; N,N-dimethylformamide, N-methyl formamide, N,N-dimethylacetamide, N-methyl acetamide, Amides, such as N and N-diethyl acetamide; A N-methyl-2-pyrrolidone, An N-ethyl-2-pyrrolidone, an N-propyl-2-pyrrolidone, an N-hydroxymethyl-2-pyrrolidone, Lactams, such as an N-hydroxyethyl-2-pyrrolidone; 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, Imidazolidinone, such as 1, 3-diethyl-2-imidazolidinone, 1, and 3-diisopropyl-2-imidazolidinone; Gamma-butyrolactone, Lactone, such as delta-valerolactone; Ethylene glycol, ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol monobutyl ether, Ethylene glycol monomethyl ether acetate, ethylene glycol monoethyl ether acetate, Polyhydric alcohol, such as a diethylene glycol, the diethylene-glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, and the diethylene-glycol monobutyl ether, and the derivative of those are raised. These may be used independently or may be used combining two or more sorts. In these, since dimethyl sulfoxide, N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, a N-methyl-2-pyrrolidone, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, ethylene glycol, and

the diethylene-glycol monobutyl ether are excellent in detachability ability, they are desirable. Especially, especially since dimethyl sulfoxide is excellent also in the anti-corrosiveness to a substrate, it is desirable.

[0034] In this invention, the upper limit of the loadings of the water-soluble organic solvent of the (e) component has desirable 80 mass %, and is desirable. [of especially 70 mass %] Moreover, 5 mass % of a minimum is desirable and especially its 10 mass % is desirable. By considering as such loadings, the balance of detachability ability and anti-corrosiveness becomes much more good.

[0035] The remover constituent of this invention is good also as what consists only of the - (d) component (above-mentioned [a]) or the - (e) component (above-mentioned [a]), and may add other components suitably to these in the range which does not spoil the property of this invention. For example, it can consider as the configuration which added further exfoliation components, such as an organic amine and a hydrofluoric-acid salt, in addition to the above-mentioned component.

[0036] The remover constituent of this invention is applicable to exfoliation of various resists. For example, the positive resist containing the (i) naphthoquinonediazide compound and novolak resin, (ii) The positive resist containing the compound which generates an acid by exposure, the compound with which it decomposes an acid and the solubility over an alkali water solution increases, and alkali fusibility resin, The positive resist containing the alkali fusibility resin which has the radical on which the compound and acid which generate an acid by exposure decompose into, and the solubility over an alkali water solution increases, (iii) (iv) It can be used to the negative resist containing the compound, the cross linking agent, and alkali fusibility resin which generate an acid by light etc.

[0037] The remover constituent of this invention uses the discard on a semi-conductor substrate as an exfoliated object. The discard on a semi-conductor substrate means the various discard produced in the manufacture process of a semiconductor device, and the resist film which deteriorated chemically besides the etch residue after the resist film and dry etching is included. Especially, it is more effective when an exfoliated object is the resist film and/or etch residue on the semi-conductor substrate containing a metal membrane exposure. Furthermore, when the above-mentioned metal membrane is a copper film, the corrosion prevention operation which the remover constituent of this invention has is demonstrated more effectively.

[0038] Next, the example which forms the interlayer connection plug on copper wiring according to a single DAMASHIN process is shown as an example of application of the remover constituent of this invention.

[0039] After forming silicon oxide 1, the silicon nitride 2, and silicon oxide 3 on the semi-conductor substrate (un-illustrating) in which components, such as a transistor, were formed, like drawing 1 (a) first, Copper wiring which consists of barrier metal film 4 and a copper film 5 using the well-known DAMASHIN process using chemical mechanical polish (Chemical Mechanical Polishing : CMP) is formed. Furthermore, the silicon nitride 6 of about 50-100nm of thickness and silicon oxide 7 of about 600-1000nm of thickness are formed on it. Although the thickness of a copper film 5 is chosen as arbitration, from a viewpoint which reduces the parasitic capacitance during contiguity wiring, it is desirable to set thickness to 350nm or less. When thickness of copper wiring is made thin, the thickness of the corrosion layer to the whole copper wiring layer becomes large relatively, and especially increase of the wiring resistance by the corrosion on the front face of copper poses a problem, but if the remover constituent of this invention is used, it will become possible to make thickness thin, solving this problem. In addition, with this operation gestalt, although thickness of the silicon nitride 6 is set to about 50-100nm, it may be made thicker than this and the function as etching inhibition film may be raised.

[0040] Subsequently, on silicon oxide 7, the resist film 8 which carried out patterning to the predetermined configuration is formed (drawing 1 (b)).

[0041] Next, dry etching of the silicon oxide 7 is carried out until the silicon nitride 6 is exposed by using the resist film 8 as a mask, and a through hole 10 is formed (drawing 1 (c)). At this time, an etch residue 11 adheres to the wall of a through hole 10. The diameter of opening of a through hole may be about 0.2 micrometers. As etching gas, it is more desirable than a silicon nitride to use the gas which can etch silicon oxide more quickly.

[0042] Here, although the silicon nitride 6 also has the function as etching inhibition film besides a copper diffusion prevention function, as shown in drawing 1 (c), dry etching may be unable to be

stopped with a sufficient controllability on the silicon nitride 6. This is based on the following reasons. Generally in a process like this operation gestalt, the through hole of the various diameters of opening is formed on a semiconductor wafer. However, in the hole of the small diameter of opening, advance of etching becomes slow according to a micro loading effect. For this reason, it is necessary for etching for through hole formation to establish fixed extent over etching time amount, and by this, in some through holes, the silicon nitride 6 will receive etching, and a part of copper film 5 will be exposed. Moreover, when the crevice called dishing, for example to the top face of a copper film 5 is generated, the thin film section of the silicon nitride 6 occurs, the silicon nitride 6 is etched in this part, and a part of copper film 5 may be exposed. Although exposure of a copper film 5 can also be prevented if the silicon nitride 6 is thickly formed at the process shown in drawing 1 (a), the capacity between wiring of copper wiring which adjoins in this case becomes large, and it is easy to produce the evil in which the high-speed operation of a semiconductor device is checked.

[0043] After etching termination, after oxygen plasma ashing removes some resist film 8, exfoliation processing is performed using the remover constituent concerning this invention. The resist film and etch residue 11 which were not able to be removed by ashing are removed by this exfoliation processing. The resist film and an etch residue 11 can be removed effectively, without doing damage to a copper film 5 by using the remover constituent containing the above (a) and the (b) component, although the anti-corrosiveness to copper is needed for a remover constituent since the copper film 5 is exposed in some [at least] through holes after etching, as mentioned above. The condition of having ended exfoliation processing is shown in drawing 2 (a).

[0044] Then, above-mentioned etching and etching gas are changed and the silicon nitride 6 is etched. At this time, an etch residue 12 adheres to the wall of a through hole 10 (drawing 2 (b)). In order to carry out exfoliation removal of this etch residue 12, exfoliation processing is again performed using the above-mentioned remover constituent. In the phase of performing this exfoliation processing, although the copper film 5 is exposed to through hole 10 pars basilaris ossis occipitalis, an etch residue 12 can be removed by using the remover constituent containing the above (a) and the (b) component, without doing damage to a copper film 5 (drawing 2 (c)).

[0045] Then, the barrier metal film 14 and the tungsten film 15 in which Ti and TiN carried out the laminating in this order can be formed, and an interlayer connection plug can be formed in the interior of a through hole by subsequently performing flattening by CMP (drawing 2 (d)).

[0046]

[Example] Example 1 this example is an example which applied the remover constituent concerning this invention to the through hole formation process on copper wiring.

[0047] The same process as what was shown in drawing 1 - drawing 2 (c) was carried out, and the sample was created. Hereafter, the creation procedure of a sample is explained.

[0048] After forming copper wiring on a silicon wafer first, the silicon nitride of 90nm of thickness and silicon oxide of 900nm of thickness were formed on it. Each membrane formation was performed by the plasma-CVD method. Next, spinner spreading of the positive-resist film was carried out, and the resist film was formed. As a resist film ingredient, PEX4 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. make) which is a positive-resist ingredient for KrF was used. This resist film was exposed through the mask pattern, the development was carried out using the tetramethylammonium hydroxide water solution, and the resist pattern was obtained.

[0049] Dry etching of the silicon oxide was carried out until the silicon nitride was exposed by using this resist film as a mask, and the through hole of 0.2 micrometers of diameters of opening was formed. The gas of a fluorocarbon system was used as etching gas. After etching termination, after oxygen plasma ashing removed some resist film, exfoliation processing was performed using the remover constituent shown in NO.1 in Table 1.

[0050] Next, etching gas was changed, the silicon nitride was etched and copper wiring was exposed at the through hole pars basilaris ossis occipitalis. In order to remove the etch residue produced by this etching, exfoliation processing was again performed using the same remover constituent (NO.1 in Table 1) as what was used by the above mentioned exfoliation processing.

[0051] Same processing was performed using the remover constituent of NO.2-8 in Table 1, and eight kinds of samples were created in total.

[0052] After carrying out rinse processing of the wafer which processed as mentioned above with

pure water, cross-section observation by SEM (scanning electron microscope) was performed, and the detachability of ** resist film and an etch residue and the anti-corrosiveness to ** copper film were evaluated. The criteria of evaluation are as follows.

[0053] (Detachability) The resist film and the residual situation of an etch residue were observed, and the following three-stages estimated.

O -- Survival was hardly accepted.

** -- Residual ****.

x -- Residual ****.

[0054] (Anti-corrosiveness) The corrosion situation on the front face of a copper film was observed, and it evaluated in the following four steps.

O -- The corrosion of a copper film was not accepted at all.

O -- The corrosion of a copper film was accepted slightly.

** -- The corrosion of a copper film was accepted.

x -- The corrosion of a copper film was remarkable.

[0055]

[Table 1]

剥離液 NO.	剥離液の組成			評価	
	防食剤 (質量%)	剥離剤 (質量%)	水	剥離性	防食性
1	ガリックス酸 (5) 尿素 (5)	NMEA (60)	残部	○	○
2	ガリックス酸 (5) 尿素 (25)	NMEA (60)	残部	○	◎
3	ヒポホスホン酸 (5) 尿素 (25)	NMEA (60)	残部	○	◎
4	ガリックス酸 (5) 尿素 (25)	MEA (60)	残部	○	◎
5	カテコール (5) 尿素 (25)	NMEA (60)	残部	○	○
6	尿素 (25)	NMEA (60)	残部	○	×
7	ガリックス酸 (5)	NMEA (60)	残部	○	×
8	ソルビトール (5) 尿素 (25)	NMEA (60)	残部	○	×

[0056] *1 That it is with the "remainder" with the loadings of water says the remainder which deducted the loadings of anticorrosives and a remover from 100 mass %.

*2 NMEA N-methylethanol amine MEA monoethanolamine -- as mentioned above, it turns out that the outstanding detachability ability and anti-corrosiveness have the remover constituent of this invention. In addition, although this example applies this invention to a single DAMASHIN process, this invention is applicable also to the so-called dual DAMASHIN process.

The silicon wafer with which the copper film was formed all over the example 2 substrate was immersed in predetermined exfoliation liquid for 10 minutes at 80 degrees C. The copper etching rate was measured from the thickness of the copper film before and behind immersion. A result is shown in drawing 3 - drawing 4.

[0057] The thing of the following presentations was used for the exfoliation liquid of drawing 3. Amine 60 mass % GARIKKU acid 5 mass % urea 0, 5, 15, 25, 35 mass % water The thing of the following presentations was used for the remainder and the exfoliation liquid of drawing 4. In addition, in order to eliminate the effect of pH fluctuation by difference of a GARIKKU acid

addition, aqueous ammonia was added and pH was controlled to 11.

Amine 60 mass % GARIKKU acid 0, 1, 4, 7, 10 mass % urea 10 mass % water As a remainder amine, NMEA (N-methylethanol amine) or MEA (monoethanolamine) was used.

[0058] If the etching rate which the axis of ordinate of drawing shows exceeds 4 nm/min, the corrosion of a copper film will become remarkable. The result shown in drawing shows that the anti-corrosiveness which was excellent by using a urea and a GARIKKU acid together is discovered.

[0059] The approach based on the example 3 OECD method ("environmental microorganism laboratory procedure (Kodansha scientific edited by Ryuichi Sudo 1988)" it indicates to 230th page - the 232nd page) estimated the biodegradability of the sample offering matter shown in Table 2.

That is, what added the sample offering matter was saved at 25 degrees C in the culture medium containing predetermined seeding, and the cracking severity of the first day, seven days, 14 days, 21 days, and 28 days after was measured. The cracking severity of 28 days after was evaluated in accordance with the following valuation bases.

O -- [-- Cracking severity shows an evaluation result in Table 2 less than 5%.] Cracking severity is more than 80% O. -- Cracking severity is less than [80% 30% or more] **. -- Cracking severity is less than [30% 5% or more] x.

[0060]

[Table 2]

供試物質	生分解性
尿素	◎
ピロガロール	○
ガリック酸	○
ベンゾトリアゾール	×

[0061]

[Effect of the Invention] As explained above, since the anticorrosives which become including a specific component are contained, when exfoliation removal of the resist film or the etch residue can be carried out effectively, preventing the corrosion of metals which are easy to corrode, such as copper, since biodegradation processing is possible for the remover constituent of this invention, processing of waste water is also easy for it. For this reason, it can use suitable for the manufacture process of a semiconductor device that copper wiring was prepared etc.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a process sectional view for explaining a through hole formation process.

[Drawing 2] It is a process sectional view for explaining a through hole formation process.

[Drawing 3] It is the graph which shows the effect of ***** urea concentration to the etch rate of a copper film.

[Drawing 4] It is the graph which shows the effect of ***** GARIKKU acid concentration to the etch rate of a copper film.

[Description of Notations]

1 Silicon Oxide

2 Silicon Nitride

3 Silicon Oxide

4 Barrier Metal Film

5 Copper Film

6 Silicon Nitride

7 Silicon Oxide

8 Resist Film

10 Through Hole

11 Etch Residue

12 Etch Residue

14 Barrier Metal Film

15 Tungsten Film

[Translation done.]

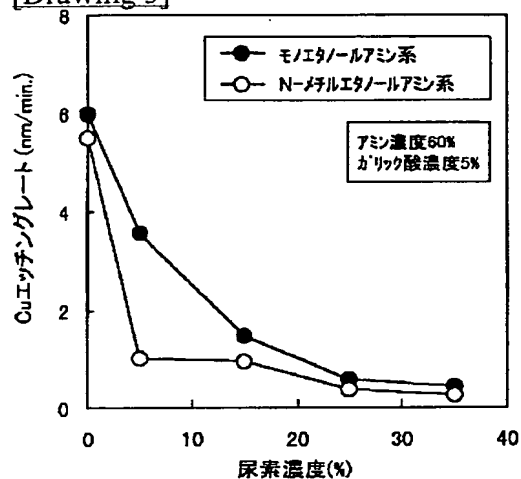
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

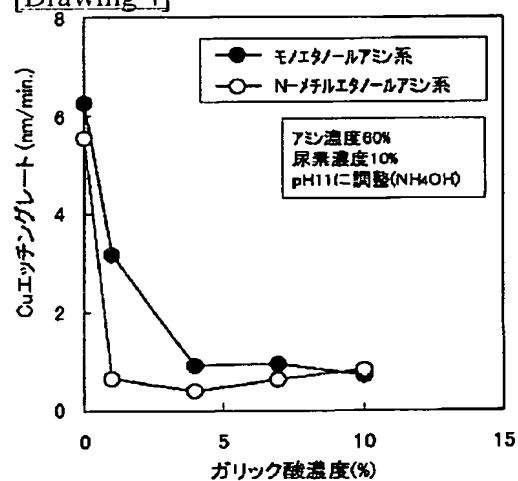
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

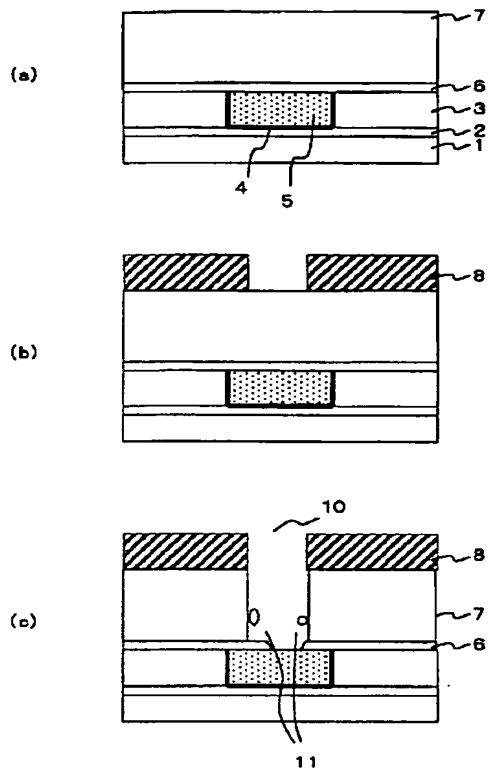
[Drawing 3]



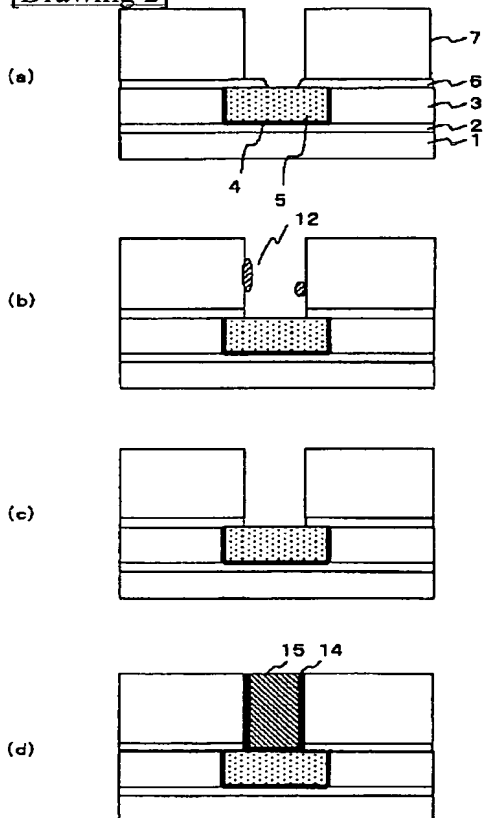
[Drawing 4]



[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Transiation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-209191

(43)Date of publication of application : 03.08.2001

(51)Int.Cl.

G03F 7/42
H01L 21/027

(21)Application number : 2000-015601

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 25.01.2000

(72)Inventor : AOKI HIDEMITSU
NAKABEPPU KENICHI
KOITO TATSUYA

(54) REMOVER COMPOSITION AND REMOVING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a remover composition which effectively removes a resist film and residue on etching while preventing the corrosion of a metal liable to corrosion, e.g. copper and can be treated by biodegradation.

SOLUTION: The remover composition contains an anticorrosive containing (a) urea or its derivative and (b) hydroxy aromatic compounds as essential components.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3339575

[Date of registration] 16.08.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-209191

(P2001-209191A)

(43) 公開日 平成13年8月3日(2001.8.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データ* (参考)
G 0 3 F 7/42		C 0 3 F 7/42	2 H 0 9 6
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 7 2 B 5 F 0 4 6

審査請求 有 請求項の数12 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-15601(P2000-15601)

(22) 出願日 平成12年1月25日(2000.1.25)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 青木 秀充

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 中別府 健一

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 剥離剤組成物および剥離方法

(57) 【要約】

【課題】銅等の腐食しやすい金属の腐食を防止しつつレジスト膜やエッチング残渣を効果的に剥離除去することができ、かつ、生分解処理の可能な剥離剤組成物を提供すること。

【解決手段】(a) 尿素または尿素誘導体、および

(b) ヒドロキシ芳香族類を必須成分とする防食剤を含む有することを特徴とする剥離剤組成物。

【特許請求の範囲】

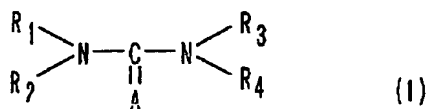
【請求項1】 (a) 尿素または尿素誘導体、および (b) ヒドロキシ芳香族類を必須成分とする防食剤を含有することを特徴とする剥離剤組成物。

【請求項2】 (a) 尿素または尿素誘導体、および (b) ヒドロキシ芳香族類を必須成分とする防食剤を含有し、さらに、(c) ヒドロキシルアミン類またはアルカノールアミン、および (d) 水を含むことを特徴とする剥離剤組成物。

【請求項3】 (a) 成分を1～60質量%、(b) 成分を0.1～20質量%、(c) 成分を5～70質量%、および (d) 成分を2～40質量%含むことを特徴とする請求項2に記載の剥離剤組成物。

【請求項4】 (a) 成分が、下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする請求項1乃至3いずれかに記載の剥離剤組成物。

【化1】



(R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、それぞれ独立して水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表し、 A は酸素原子または硫黄原子を表す。)

【請求項5】 (b) 成分が、分子内に2以上のフェノール性ヒドロキシル基を有するベンゼン誘導体であることを特徴とする請求項1乃至4いずれかに記載の剥離剤組成物。

【請求項6】 (b) 成分が、ヒログロール、ヒドロキシヒドロキノン、フロログルシノール、ガリク酸およびタンニン酸からなる群から選ばれる一または二以上の化合物であることを特徴とする請求項5に記載の剥離剤組成物。

【請求項7】 被剥離物が、金属膜露出面を含む半導体基板上のレジスト膜および/またはエッチング残渣であることを特徴とする請求項1乃至6いずれかに記載の剥離剤組成物。

【請求項8】 前記金属膜が銅膜であることを特徴とする請求項7に記載の剥離剤組成物。

【請求項9】 金属膜露出面を含む半導体ウェーハ上のレジスト膜および/またはエッチング残渣を、請求項1乃至8いずれかに記載の剥離剤組成物を用いて剥離処理することを特徴とする剥離方法。

【請求項10】 半導体ウェーハ上に金属膜および絶縁膜をこの順で形成し、さらにその上にレジスト膜を形成した後、該レジスト膜をマスクとしてドライエッチングを行い、前記絶縁膜中に前記金属膜に達する凹部を設けた後、レジスト膜および/またはエッチング残渣を剥離処理する剥離方法であって、前記剥離処理を請求項1乃至8いずれかに記載の剥離剤組成物を用いて行うことを

特徴とする剥離方法。

【請求項11】 半導体ウェーハ上に金属膜、第一の絶縁膜および所定の開口部を有する第二の絶縁膜をこの順で形成した後、第二の絶縁膜をマスクとしてドライエッチングを行い、第一の絶縁膜中に前記金属膜に達する凹部を設けた後、エッチング残渣を剥離処理する剥離方法であって、前記剥離処理を請求項1乃至8いずれかに記載の剥離剤組成物を用いて行うことを特徴とする剥離方法。

【請求項12】 前記金属膜が銅膜であることを特徴とする請求項9乃至11いずれかに記載の剥離方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体基板上的の不要物、たとえば、絶縁膜をドライエッチングした後のレジスト膜やエッチング残渣等を剥離処理するための剥離剤組成物および剥離方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体装置の製造プロセスにおけるスルーホールや配線溝等の形成工程はリソグラフィ技術を利用して行われ、通常、レジスト膜を形成後、これをマスクとしてドライエッチングを行い、次いでレジスト膜を除去するというプロセスが行われる。ここで、レジスト膜を除去するには、プラズマアッシング後、剥離液を用いたウェット処理が一般的に行われる。剥離液については従来より様々な種類のものが開発されており、アルキルベンゼンスルホン酸を主要成分とした有機スルホン酸系剥離液、モノエタノールアミン等の有機アミンを主要成分とした有機アミン系剥離液、フッ化水素酸を主要成分としたフッ酸系剥離液などが知られている。

【0003】ところが、近年では半導体素子の高速化に対する要請から配線材料として銅等の低抵抗材料が利用されるようになってきており、剥離液に対して配線材料に対する防食性能が要求されるようになってきた。銅は、アルミニウム等の従来の配線材料と比較して薬液に対する耐腐食性が劣るため、剥離工程中に腐食が進行しやすいからである。

【0004】半導体基板上に設けられた金属膜の腐食を防止するための技術として、特開平7-247498号公報には、第4級アンモニウム水酸化物、糖類または糖アルコール類、および尿素化合物を含有する水溶液をアッシング後の洗浄として用いることにより、アルミニウム合金のコロージョンを防止する技術が開示されている。具体的には、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、ソルビトール、尿素および水からなる洗浄液が示されている。アルミニウムを主成分とするアルミニウム合金膜を用いて配線を形成する場合、アルミニウム合金膜上に所定のパターンを有するフォトリソレジストを設けた後、これをマスクとして上記アルミニウム合金膜をドライエッチングするというプロセスが採用される。ド

ライエッチング後、アルミニウム合金膜の側壁にフォトリジストとドライエッチングガスの反応生成物である側壁保護膜が形成される。ところが、ドライエッチングガスとして、一般的に塩素系ガスが用いられるため、この側壁保護膜に塩素が取り込まれ、エッチング終了後にアルミニウム合金膜が腐食するという問題が生じていた。特開平7-247498号公報開示の技術によれば、上記した特定の組成を有する洗浄液を用いることにより、塩素を含む側壁保護膜を効果的に除去できるとされている。しかしながらこの技術は、アルミニウム合金膜を腐食する原因となる塩素を含む側壁保護膜を効率的に除去することを目的とするものであり、レジスト剥離液の剥離性能向上を改善するものであって、銅等の腐食しやすい金属に対する有効な防食剤を提供するものではない。

【0005】防食剤を含むレジスト剥離液については、たとえば特開平8-334905号公報に開示されており、カテコール、ピロガロール、ヒドロキシ安息香酸等の芳香族ヒドロキシ化合物や、酢酸、クエン酸、コハク酸等のカルボキシル基含有有機化合物等が防食剤として例示されている。しかしながら、これらの防食剤は、アルミを主成分とするアルミ-銅合金の腐食を目的とするものであり、腐食性の強い銅に対する防食作用は充分ではなかった。

【0006】一方、上記特開平8-334905号公報には、他の防食剤として、ベンゾトリアゾール(BTA)類が開示されている。この防食剤を用いれば、銅のような腐食性金属に対しても一定の防食作用が得られる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところが、BTAやその誘導体を主成分とする防食剤は生物により分解処理することが難しく、上記防食剤を含む廃液の処理が困難であるという課題を有していた。

【0008】近年、環境負荷低減に対する要求が強まる中、半導体装置の製造工場の廃液に対しても、より高い安全性が求められるようになってきた。このような廃液は、通常、生物学的処理(以下、「生分解処理」という)により分解されるのであるが、上記したBTAやその誘導体は生分解処理することが難しい。このため、BTA類を含む剥離液を使用した場合、その廃水の処理に際しコストや手間のかかる生分解処理以外の処理方法に頼らざるを得ないのが現状であった。

【0009】本発明はこのような事情を踏まえてなされたものであり、銅等の腐食しやすい金属の腐食を防止しつつレジスト膜やエッチング残渣を効果的に剥離除去することができ、かつ、生分解処理が可能で廃水処理が容易な剥離剤組成物を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】これまで、レジスト剥離液に含まれる防食剤に対しては、配線材料に対する防食

性能を改善することを主眼として開発が進められてきたが、さらに、優れた生分解性を付与するためには、従来とは異なる観点からの検討が必要となる。本発明者らは、かかる観点から検討を進め、二種類の化合物を併用した防食剤を用いることにより、高度な防食性能と優れた生分解性を両立させ得ることを見出し、本発明を完成した。

【0011】本発明によれば、(a)尿素または尿素誘導体、および(b)ヒドロキシ芳香族類を必須成分とする防食剤を含有することを特徴とする剥離剤組成物が提供される。

【0012】また本発明によれば、(a)尿素または尿素誘導体、および(b)ヒドロキシ芳香族類を必須成分とする防食剤を含有し、さらに、(c)ヒドロキシルアミン類またはアルカノールアミン、および(d)水を含むことを特徴とする剥離剤組成物が提供される。

【0013】また本発明によれば、金属膜露出面を含む半導体ウェーハ上のレジスト膜および/またはエッチング残渣を、上記した剥離剤組成物を用いて剥離処理することを特徴とする剥離方法が提供される。

【0014】また本発明によれば、半導体ウェーハ上に金属膜および絶縁膜をこの順で形成し、さらにその上にレジスト膜を形成した後、該レジスト膜をマスクとしてドライエッチングを行い、前記絶縁膜中に前記金属膜に達する凹部を設けた後、レジスト膜および/またはエッチング残渣を剥離処理する剥離方法であって、前記剥離処理を上記した剥離剤組成物を用いて行うことを特徴とする剥離方法が提供される。

【0015】また本発明によれば、半導体ウェーハ上に金属膜、第一の絶縁膜および所定の開口部を有する第二の絶縁膜をこの順で形成した後、第二の絶縁膜をマスクとしてドライエッチングを行い、第一の絶縁膜中に前記金属膜に達する凹部を設けた後、エッチング残渣を剥離処理する剥離方法であって、前記剥離処理を上記した剥離剤組成物を用いて行うことを特徴とする剥離方法が提供される。

【0016】ヒドロキシ芳香族類は従来からアルミニウム合金膜の防食剤として用いられていたが、これを単独で用いても、銅のような腐食性の金属に対する十分な防食効果は得られない。しかし、このヒドロキシ芳香族類を、通常、防食剤として使用されることのない尿素誘導体と組み合わせることにより、各化合物単独では得られない優れた防食作用が得られるのである。

【0017】この理由は明らかではないが、以下のように推察される。ヒドロキシ芳香族類は、その水酸基等を介して銅等の金属膜の表面に吸着する。このとき、疎水性の芳香環が外側に位置する形態となるため、金属の表面が疎水性となり、銅の腐食が妨げられる。しかしながら、ヒドロキシ芳香族類のみでは金属表面全体を十分に緻密に覆うことは困難である。一方、尿素または尿素誘

導体（以下、適宜「尿素系化合物」と称する）は、金属膜に対してキレート的作用を有する窒素原子を分子内に2つ有している上、比較的分子量であることから、金属表面に強力に吸着し、緻密な被覆層を形成するという性質を有している。その上、尿素系化合物は水に対する溶解度が高いため、水を含む剥離液中の添加量を多くすることができる。したがって、ヒドロキシ芳香族類と尿素系化合物を併用した場合、両者は金属膜表面に対し補完的に作用し、金属表面に疎水性を付与するとともに緻密な被覆層を形成する。このため、従来にない優れた防食作用が得られるものと考えられる。

【0018】また、尿素系化合物は、自然界に天然物として存在する尿素等と類似する構造を有しており、生物によりきわめて容易に分解される。また、ヒドロキシ芳香族類も同様に良好な生分解性を示すことから、本発明に係る防食剤は、生物による分解処理が可能な良好な分解性を有する。

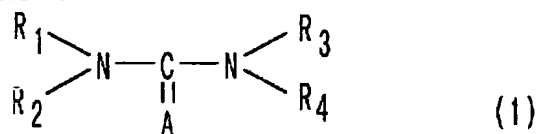
【0019】

【発明の実施の形態】本発明における（a）成分は、尿素または尿素誘導体である。（a）成分の具体例としては、尿素、1, 1-ジメチル尿素、1, 3-ジメチル尿素、1, 1, 3-トリメチル尿素、1, 1, 3, 3-テトラメチル尿素、チオ尿素、1, 1-ジメチルチオ尿素、1, 3-ジメチルチオ尿素、1, 1, 3-トリメチルチオ尿素、1, 1, 3, 3-テトラメチルチオ尿素、エチレン尿素、エチレンチオ尿素等が挙げられ、これらの1種類または2種類以上を選択することができる。

【0020】本発明における（a）成分は、下記一般式（1）で表される化合物とすることが好ましい。

【0021】

【化2】



【0022】（ R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立して水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表し、Aは酸素原子または硫黄原子を表す。）

上記構造の尿素系化合物は、金属表面に強固で緻密な被覆層を形成するため特に良好な防食性能を示す上、天然に存在する尿素と類似した構造を有するため生分解性にも優れる。上記構造の化合物のうち、特に尿素は、分子量である上、水に対する溶解度がきわめて高く剥離剤組成物中の配合量が高くなるため、防食性能がさらに優れ、また、生分解性も特に良好である。

【0023】本発明において、（a）成分の配合量の下限は1質量%が好ましく、特に5質量%が好ましい。このような配合量とすることにより、防食性能を一層良好にすることができる。上限については特に制限がない

が、剥離液に対する溶解度の関係上、たとえば60質量%程度とする。

【0024】本発明における（b）成分は、ヒドロキシ芳香族類である。ヒドロキシ芳香族類の具体例としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、p-アミノフェノール、m-アミノフェノール、ジアミノフェノール、p-ヒドロキシ安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、サリチルアルコール、p-ヒドロキシベンジルアルコール、o-ヒドロキシベンジルアルコール、p-ヒドロキシフェネチルアルコール、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、2, 5-ジヒドロキシ安息香酸、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、ピロガロール、ヒドロキシヒドロキノン、フロログシノール、ガリク酸、タンニン酸等を挙げることができ、また、上記安息香酸類やガリク酸、タンニン酸のメチルエステル、エチルエステルを用いることもできる。これらの化合物を単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0025】これらのうち、分子内に2以上のフェノール性ヒドロキシル基を有するベンゼン誘導体を選択することが好ましい。金属に対し吸着しやすい上、水に溶解しやすいので水を含む剥離液中の添加量を多くことができ、良好な防食性能が得られるからである。分子内に2以上のフェノール性ヒドロキシル基を有するベンゼン誘導体の例としては、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ピロガロール、ヒドロキシヒドロキノン、フロログシノール、ガリク酸、タンニン酸が挙げられ、これらのうち、ピロガロール、ヒドロキシヒドロキノン、フロログシノール、ガリク酸およびタンニン酸が好ましく、ガリク酸およびピロガロールが特に好ましい。防食性能および生分解性が特に優れるからである。なお、これらの化合物は単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0026】本発明において、（b）成分の配合量の上限は20質量%が好ましく、特に10質量%が好ましい。また下限は0.1質量%が好ましく、特に1質量%が好ましい。このような配合量とすることにより、防食性能を一層良好にすることができる。

【0027】本発明における（c）成分は、ヒドロキシルアミン類またはアルカノールアミンである。

【0028】ヒドロキシルアミン類としては、具体的にはヒドロキシルアミン（ NH_2OH ）、N-メチルヒドロキシルアミン、N, N-ジメチルヒドロキシルアミン、N, N-ジエチルヒドロキシルアミン等が例示される。

【0029】アルカノールアミンとしては、具体的には、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-エチルアミノエタノール、N-メチルアミノエタノール、ジメチルアミノエタノール、2-（2-アミノエト

キシ) エタノール等が例示される。このうち、モノエタノールアミン、N-メチルアミノエタノールが特に好ましい。

【0030】本発明において、(c)成分の配合量の上限は70質量%が好ましく、特に60質量%が好ましい。また下限は5質量%が好ましく、特に10質量%が好ましい。このような配合量とすることにより、防食性能を良好に維持しつつ、レジスト膜やエッチング残渣を一層効率よく除去することができる。

【0031】(d)成分の水の配合量の上限は40質量%が好ましく、特に30質量%が好ましい。また下限は2質量%が好ましく、特に5質量%が好ましい。上記のような配合量とすることにより、剥離成分である(c)ヒドロキシルアミン類またはアルカノールアミンの機能が充分に発揮され、剥離性能および防食性能が一層良好となる。

【0032】本発明において、上述した(a)～(d)成分以外に、(e)成分として、水溶性有機溶媒を含有しても良い。水溶性有機溶媒としては、水および本発明の他の配合成分と混和性のある有機溶媒を用いることができる。

【0033】このような水溶性有機溶媒としては、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス(2-ヒドロキシエチル)スルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類；N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド等のアミド類；N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-アプロピル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシメチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン等のラクタム類；1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジイソプロピル-2-イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン類；γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン等のラクトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコール類およびその誘導体があげられる。これらは単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中で、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、エチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテルが剥離性

能に優れるので好ましい。中でも、ジメチルスルホキシドが基板に対する防食性能にも優れるため特に好ましい。

【0034】本発明において、(e)成分の水溶性有機溶媒の配合量の上限は、80質量%が好ましく、特に70質量%が好ましい。また下限は5質量%が好ましく、特に10質量%が好ましい。このような配合量とすることにより、剥離性能と防食性能のバランスが一層良好となる。

【0035】本発明の剥離剤組成物は、上記(a)～(d)成分のみ、あるいは、上記(a)～(e)成分のみからなるものとしてもよく、また、本発明の特性を損なわない範囲でこれらに適宜他の成分を添加してもよい。たとえば、上記成分以外に有機アミンやフッ化水素酸塩等の剥離成分をさらに加えた構成とすることができる。

【0036】本発明の剥離剤組成物は、種々のレジストの剥離に使用することができる。たとえば、(i)ナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂を含有するポジ型レジスト、(ii)露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する化合物及びアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジスト、(iii)露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する基を有するアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジスト、(iv)光により酸を発生する化合物、架橋剤及びアルカリ可溶性樹脂を含有するネガ型レジスト等に対して使用することができる。

【0037】本発明の剥離剤組成物は、半導体基板上の不要物を被剥離物とするものである。半導体基板上の不要物とは、半導体装置の製造プロセス中に生じた種々の不要物をいい、レジスト膜、ドライエッチング後のエッチング残渣のほか、化学的に変質したレジスト膜等も含む。特に、被剥離物が、金属膜露出面を含む半導体基板上のレジスト膜および/またはエッチング残渣である場合、より効果的である。さらに、上記金属膜が銅膜である場合、本発明の剥離剤組成物の有する防食作用がより効果的に発揮される。

【0038】次に、本発明の剥離剤組成物の適用例として、シングルダマシンプロセスにより銅配線上の層間接続プラグを形成する例を示す。

【0039】まず図1(a)のように、トランジスタ等の素子を形成した半導体基板(不図示)上にシリコン酸化膜1、シリコン窒化膜2、およびシリコン酸化膜3を成膜した後、化学的機械的研磨(Chemical Mechanical Polishing :CMP)を利用した公知のダマシンプロセスを用いてバリアメタル膜4および銅膜5からなる銅配線を形成し、さらにその上に膜厚50～100nm程度のシリコン窒化膜6および膜厚600～1000nm程度のシリコン酸化膜7を形成する。銅膜5の膜厚は任意に

選択されるが、隣接配線間の寄生容量を低減する観点からは膜厚をたとえば350nm以下とすることが好ましい。銅配線の膜厚を薄くした場合、銅配線層全体に対する腐食層の厚みが相対的に大きくなり、銅表面の腐食による配線抵抗の増大が特に問題となるが、本発明の剥離剤組成物を用いれば、かかる問題を解消しつつ膜厚を薄くすることが可能となる。なお、本実施形態では、シリコン窒化膜6の膜厚を50~100nm程度としているが、これより厚くしてエッチング阻止膜としての機能を高めてもよい。

【0040】次いでシリコン酸化膜7の上に、所定の形状にパターンニングしたレジスト膜8を設ける(図1(b))。

【0041】次にレジスト膜8をマスクとしてシリコン窒化膜6が露出するまでシリコン酸化膜7をドライエッチングし、スルーホール10を形成する(図1(c))。このとき、スルーホール10の内壁にエッチング残渣11が付着する。スルーホールの開口径はたとえば0.2μm程度とする。エッチングガスとしては、シリコン窒化膜よりもシリコン酸化膜をより速くエッチングできるガスを用いることが好ましい。

【0042】ここで、シリコン窒化膜6は銅の拡散防止機能のほか、エッチング阻止膜としての機能も有しているのであるが、図1(c)に示すように、シリコン窒化膜6上で制御性良くドライエッチングを停止できないことがある。これは以下の理由による。本実施形態のようなプロセスでは、一般に、半導体ウェーハ上に種々の開口径のスルーホールが形成される。ところが、小さい開口径のホールではマイクロローディング効果によりエッチングの進行が遅くなる。このため、スルーホール形成のためのエッチングに一定程度オーバーエッチング時間を設けることが必要となり、これにより、一部のスルーホールにおいてシリコン窒化膜6がエッチングを受け、銅膜5の一部が露出することとなる。また、たとえば銅膜5の上面にディッシングとよばれる凹部が生じると、シリコン窒化膜6の薄膜部が発生し、この箇所でもシリコン窒化膜6がエッチングされて銅膜5の一部が露出することもある。図1(a)に示す工程でシリコン窒化膜6を厚く形成しておけば銅膜5の露出を防止することもできるが、この場合、隣接する銅配線の配線間容量が大きくなり、半導体素子の高速動作が阻害されるという弊害が生じやすい。

【0043】エッチング終了後、酸素プラズマアッシングによりレジスト膜8の一部を除去した後、本発明に係る剥離剤組成物を用いて剥離処理を行う。この剥離処理により、アッシングで除去しきれなかったレジスト膜やエッチング残渣11が除去される。前述したように、エッチング後、少なくとも一部のスルーホールにおいて銅膜5が露出していることから、剥離剤組成物には銅に対する防食性能が必要となるが、上記(a)、(b)成分

を含む剥離剤組成物を用いることにより、銅膜5に損傷を与えることなくレジスト膜およびエッチング残渣11を効果的に除去することができる。剥離処理を終了した状態を図2(a)に示す。

【0044】その後、上記したエッチングとエッチングガスを変え、シリコン窒化膜6のエッチングを行う。このとき、スルーホール10の内壁にエッチング残渣12が付着する(図2(b))。このエッチング残渣12を剥離除去するため、上記した剥離剤組成物を用いて、再度、剥離処理を行う。この剥離処理を行う段階では、スルーホール10底部に銅膜5が露出しているが、上記(a)、(b)成分を含む剥離剤組成物を用いることにより、銅膜5に損傷を与えることなくエッチング残渣12を除去できる(図2(c))。

【0045】その後、スルーホール内部に、TiおよびTiNがこの順で積層したバリアメタル膜14およびタングステン膜15を成膜し、次いでCMPによる平坦化を行うことにより層間接続プラグを形成することができる(図2(d))。

【0046】

【実施例】実施例1

本実施例は、銅配線上のスルーホール形成プロセスに本発明に係る剥離剤組成物を適用した例である。

【0047】図1~図2(c)に示したものと同様のプロセスを実施して試料を作成した。以下、試料の作成手順について説明する。

【0048】まずシリコンウェーハ上に銅配線を形成した後、その上に膜厚90nmのシリコン窒化膜および膜厚900nmのシリコン酸化膜を成膜した。成膜は、いずれもプラズマCVD法によって行った。次にポジ型レジスト膜をスピナー塗布しレジスト膜を形成した。レジスト膜材料としては、KrF用ポジ型レジスト材料であるPEX4(東京応化工業株式会社製)を用いた。このレジスト膜をマスクパターンを介して露光し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理しレジストパターンを得た。

【0049】このレジスト膜をマスクとしてシリコン窒化膜が露出するまでシリコン酸化膜をドライエッチングし、開口径0.2μmのスルーホールを形成した。エッチングガスとしては、フルオロカーボン系のガスを用いた。エッチング終了後、酸素プラズマアッシングによりレジスト膜の一部を除去した後、表1中のNO. 1に示す剥離剤組成物を用いて剥離処理を行った。

【0050】次に、エッチングガスを変え、シリコン窒化膜のエッチングを行い、スルーホール底部に銅配線を露出させた。このエッチングにより生じたエッチング残渣を除去するため、前記した剥離処理で用いたものと同じ剥離剤組成物(表1中のNO. 1)を用い、再度、剥離処理を行った。

【0051】同様の処理を、表1中のNO. 2~8の剥

離剤組成物を用いて行い、合計で8種類の試料を作成した。

【0052】以上のように処理を行ったウェーハを純水でリンス処理した後、SEM（走査型電子顕微鏡）による断面観察を行い、①レジスト膜およびエッチング残渣の剥離性および②銅膜に対する防食性を評価した。評価の基準は以下のとおりである。

【0053】（剥離性）レジスト膜およびエッチング残渣の残存状況を観察し、以下の3段階で評価した。

○…残存がほとんど認められなかった。

△…残存量少。

×…残存量多。

【0054】（防食性）銅膜表面の腐食状況を観察し、以下の4段階で評価した。

◎…銅膜の腐食がまったく認められなかった。

○…銅膜の腐食がわずかに認められた。

△…銅膜の腐食が認められた。

×…銅膜の腐食が顕著であった。

【0055】

【表1】

剥離液 NO.	剥離液の組成			評価	
	防食剤 (質量%)	剥離剤 (質量%)	水	剥離性	防食性
1	ガリックス酸 (5) 尿素 (5)	NMEA (60)	残部	○	○
2	ガリックス酸 (5) 尿素 (25)	NMEA (60)	残部	○	◎
3	ピカリン酸 (5) 尿素 (25)	NMEA (60)	残部	○	◎
4	ガリックス酸 (5) 尿素 (25)	MEA (60)	残部	○	◎
5	カテコール (5) 尿素 (25)	NMEA (60)	残部	○	○
6	尿素 (25)	NMEA (60)	残部	○	×
7	ガリックス酸 (5)	NMEA (60)	残部	○	×
8	ピカリン酸 (5) 尿素 (25)	NMEA (60)	残部	○	×

【0056】*1 水の配合量で「残部」とあるのは、100質量%から、防食剤および剥離剤の配合量を差し引いた残りをいう。

*2 NMEA N-メチルエタノールアミン
MEA モノエタノールアミン

以上のように、本発明の剥離剤組成物は優れた剥離性能および防食性能が有していることがわかる。なお、本実施例はシングルダマシンプロセスに本発明を適用したものであるが、いわゆるデュアルダマシンプロセスにも本発明を適用できる。

実施例2

基板全面に銅膜が形成されたシリコンウェーハを、80℃で10分間、所定の剥離液に浸漬した。浸漬前後の銅膜の膜厚から銅のエッチングレートを測定した。結果を図3～図4に示す。

【0057】図3の剥離液は、以下の組成のものを用いた。

アミン 60質量%

ガリックス酸 5質量%

尿素 0, 5, 15, 25, 35質量%

水 残部

また図4の剥離液は、以下の組成のものを用いた。なお、ガリックス酸添加量の相違によるpH変動の影響を排除するため、アンモニア水を添加し、pHを11にコントロールした。

アミン 60質量%

ガリックス酸 0, 1, 4, 7, 10質量%

尿素 10質量%

水 残部

アミンとしては、NMEA（N-メチルエタノールアミン）、またはMEA（モノエタノールアミン）を用いた。

【0058】図の縦軸の示すエッチングレートが4nm/minを超えると銅膜の腐食が顕著となる。図に示す結果から、尿素およびガリックス酸を併用することによって優れた防食性が発現することがわかる。

【0059】実施例3

OECD法(「環境微生物実験法(須藤隆一編 講談社サイエンティフィック1988年)」第230頁～第232頁に記載)に準拠した方法により、表2に示す供試物質の生分解性を評価した。すなわち、所定の植種を含む培養液中に供試物質を添加したものを25℃で保存し、初日、7日、14日、21日、28日後の分解率を測定した。28日後の分解率を以下の評価基準にしたが

って評価した。

◎…分解率が80%以上

○…分解率が30%以上80%未満

△…分解率が5%以上30%未満

×…分解率が5%未満

評価結果を表2に示す。

【0060】

【表2】

供試物質	生分解性
尿素	◎
ピリガロール	○
ガリク酸	○
ベンゾトリアゾール	×

【0061】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の剥離剤組成物は、特定成分を含んでなる防食剤を含有しているため、銅等の腐食しやすい金属の腐食を防止しつつレジスト膜やエッチング残渣を効果的に剥離除去することができる上、生分解処理が可能のため、廃水の処理も容易である。このため、銅配線の設けられた半導体装置の製造プロセス等に好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】スルーホール形成プロセスを説明するための工程断面図である。

【図2】スルーホール形成プロセスを説明するための工程断面図である。

【図3】銅膜のエッチング速度におよぼす尿素濃度の影響を示すグラフである。

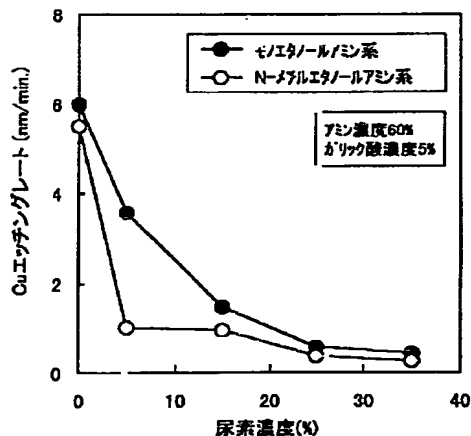
【図4】銅膜のエッチング速度におよぼすガリク酸濃

度の影響を示すグラフである。

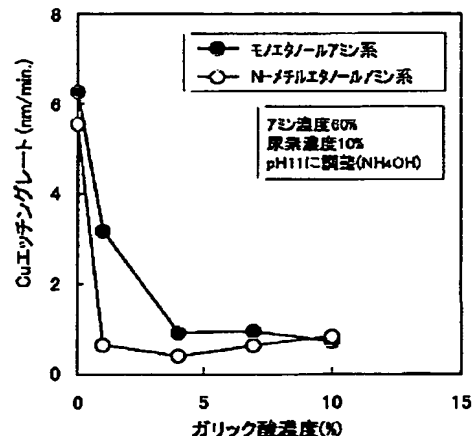
【符号の説明】

- 1 シリコン酸化膜
- 2 シリコン窒化膜
- 3 シリコン酸化膜
- 4 バリアメタル膜
- 5 銅膜
- 6 シリコン窒化膜
- 7 シリコン酸化膜
- 8 レジスト膜
- 10 スルーホール
- 11 エッチング残渣
- 12 エッチング残渣
- 14 バリアメタル膜
- 15 タングステン膜

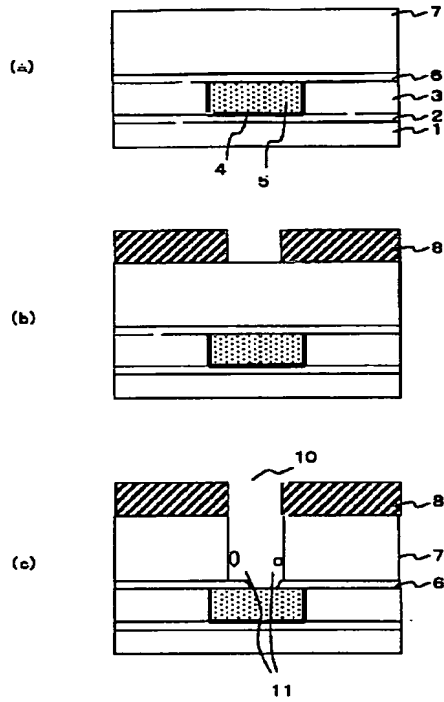
【図3】



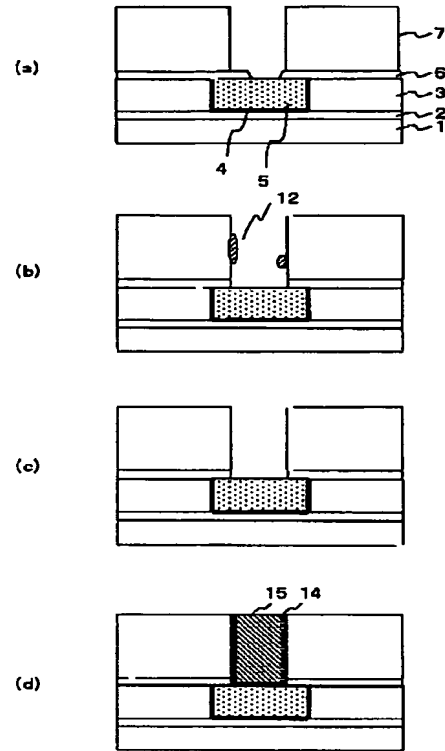
【図4】



【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 小糸 達也
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

Fターム(参考) 2H096 AA00 AA25 CA05 HA23 LA02
LA03
5F046 MA02